UEBER

UNKRAUTSAMEN IM MEHL.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 17. JANUAR 1902

VON

HERMANN KOBER

AUS

FEUCHTWANGEN.

ACAD. LIBR. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1902.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *L. Medicus* vom Mai 1900 bis Januar 1902 im technologischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **L. Medicus**

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Getreidemehl kann eventuell mit mineralischen Bestandteilen verfälscht sein, häufiger sind pflanzliche und tierische Verunreinigungen, die teilweise sehr leicht mit dem Mikroskop zu erkennen sind. Es sind dies:

Brand-, Rost-, Schimmelpilze, Mutterkorn und Unkrautsamen, Bakterien, Milben, Aaltierchen. Es enthielt z. B. von einer hiesigen Mühle bezogenes Abfallgetreide nachfolgende Unkrautsamen:

Convolvulus arvensis,
Polygonum convolvulus,
Adonis aestivalis,
Ervum hirsutum,
Galium saccharatum,
Agrostemma Githago und
Secale cornutum.

Weitaus in grösster Menge war, wie auch sonst immer Agrostemma Githago (Kornradesamen) vorhanden, deren chemische Bestandteile und charakteristische Reactionen im Nachfolgenden besprochen werden sollen.

Wasser	11,50 %
Asche	3,97
Sa.	99,68 %.

Untersuchungen der Saponinsubstanz.

Scharling[1]) fand in den Radesamen einen giftigen Stoff, den er Githagin benannte und folgendermassen darstellte: Gemahlene, mit Aether entölte Samen kochte er wiederholt mit 84° Alkohol und filtrierte. Die völlig eingetrockneten Filtrate mit Alkohol von 92° heiss behandelt, schieden nach dem Erkalten unreines Githagin ab. Die wässerige Lösung gab mit Bleiacetat einen Niederschlag von Githaginblei. Aus dieser mit Wasser angerührten Verbindung machte Schwefelwasserstoff Githagin frei. Die wässrige Lösung wurde auf dem Dampfbad concentriert, bis sich gallertartige Substanz abschied. Diese wurde abfiltriert und das Filtrat mit starkem Alkohol versetzt. Reines Githagin fiel aus.

Eine zweite Vorschrift vom gleichen Verfasser ist folgende: Die gepulverten Samen werden mit Weingeist extrahiert, die erhaltenen Extracte in Wasser gelöst und mit gebrannter Magnesia gekocht, die Flüssigkeit wird filtriert, bis zur Sirupconsistenz verdunstet und mit Alkohol gefällt. Der so erhaltene Stoff wird in siedendem Alkohol von 93° gelöst, und die Lösung erkalten lassen, wobei sich Githagin abscheidet. Das so gewonnene Githagin ist nach *Scharling* amorph, löslich in heissem Al-

[1]) Referat in den Annalen d. Chemie und Pharmazie, Bd. 74, p. 351. 1850.

kohol von 93°, beim Erkalten sich wieder abscheidend. Die Lösung schäumt beim Schütteln. Concentrierte Schwefelsäure färbt Githagin rot, die Farbe geht vom Rande aus in blaugrün über.

Salpetersäure bildet aus Githagin Oxalsäure. Githagin selbst gibt bei trockner Destillation Ammoniak. Die wässrige Lösung wird weder durch Platinchlorid, noch durch Quecksilberchlorid noch durch Gerbsäure, wohl aber durch Bleiessig gefällt. Von einer Elementaranalyse musste *Scharling* absehen, da sein Produkt grosse Mengen Asche enthielt, herrührend von den Metallen, die zur Darstellung verwendet wurden.

Crawfurd[1]) verbesserte die Darstellungsmethode. Sein Githagin war aschefrei, die Verbrennungsanalyse ergab:

C = 50,72 %
H = 7,44 %.

1867 arbeitete *Natanson*[2]) an Githagin weiter, er constatierte neben den Scharling'schen noch nachfolgende Reactionen: wässrige Githaginlösung reduciert beim Erwärmen Fehling'sche Lösung. Gold-, Silber- und Platinsalze werden beim Erwärmen reduciert unter Abscheidung der betr. Metalle, aus Quecksilberchlorid wird Chlorür; ebenso verhält sich Zinnchlorid, das auch zu Chlorür reduciert wird.

---

[1]) Crawfurd, pharmaz. Vierteljahresschrift, herausgegeben von Wittstein. Bd. 6, p. 361.

[2]) Natanson, Ueber die Kornradesamen, Inaug.-Dissert. St. Petersburg.

Die reducierenden Eigenschaften des Githagins dürften auf Verunreinigungen mit Glycose zurückzuführen sein.

Natanson analysierte sein Githagin, er bekam

C=49,85 %
H= 7,4 %.

Der nächste war *Christophson*[1]), der die Kornradesamen einer chemischen Analyse unterwarf; er fand eine Saponinsubstanz, die der der Quillajarinde ähnlich ist und nannte den Körper Saponin der Kornrade. Die Elementaranalyse ergab:

C=54,446 %
H= 8,361 %.

Die des Saponins der Quillajarinde

C=54,432 %
H= 8,244 %.

Die letzten Arbeiten über Agrostemma Githago, die ich in der mir zugänglichen Litteratur fand, sind die von *Nicolai Kruskal*[2]). Den von ihm vorgeschlagenen Darstellungsmethoden schloss ich mich an.

I. 100 gr. fein vermahlene Samen wurden mit destilliertem Wasser circa 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, der so sich bildende Brei mit 96° Alkohol gefällt, das sich dabei ausscheidende Mehl abfiltriert, nochmals mit Wasser 3 Stunden gekocht und wieder mit 96° Alkohol gefällt. Die

[1]) Christophson, vergleichende Untersuchungen über Saponin, Inaug.-Dissert. Dorpat 1874.

[2]) Kruskal, über Agrost. Gith. Arbeiten des pharmacolog. Instituts zu Dorpat. Bd. 6.

auf diese Weise erhaltenen alkoholischen Flüssigkeiten wurden vermengt, auf dem Dampfbad der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Bleiacetat versetzt. Es fiel ein voluminöser Niederschlag heraus, der nach gehörigem Waschen, sowie nach Entfernung des Bleies durch H_2S und Eindampfen auf dem Dampfbad keine Saponin-Reaction ergab. Ein Beweis dafür, dass eine der Quillajasäure ähnliche Saponin-Substanz in den Kornradesamen nicht enthalten ist.

Die vom Bleiacetatniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit wurde, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass neutrales Bleiacetat keinen weiteren Niederschlag mehr gibt, auf dem Dampfbade concentriert und mit einem Ueberschuss von Bleiessig versetzt; ein ziemlich weisser voluminöser Niederschlag schied sich aus. Das Filtrat enthält ein Kohlehydrat, wahrscheinlich das Lactosin von *Arthur Meyer*[1]).

Der von der Flüssigkeit durch Filtration getrennte Niederschlag wurde auf dem Filter erst mit bleiessighaltigem Wasser, dann mit verdünntem und endlich mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Waschen mit Wasser wurde solange fortgesetzt, bis das Filtrat auf Zusatz von ammoniakal. Bleiessig keine Trübung mehr gab. Der Niederschlag, vom Filter genommen, wurde in verdünntem Alkohol suspendiert, die Hauptmenge des Bleies durch verdünnte Schwefelsäure und der Rest durch Einleiten von H_2S und darauffolgendes Filtrieren entfernt. Das

---

[1]) Arthur Meyer, Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch. Jahrgang 17, p. 685; 1884.

Einleiten von H_2S muss auf ein Minimum beschränkt werden, da durch längeres Einleiten von H_2S die Saponinsubstanz zersetzt oder wenigstens mit dem Schwefelblei niedergerissen wird.

Das Filtrat wurde auf dem Dampfbad zur Sirupdicke concentriert und die Masse in ein heisses Gemisch aus 4 Teilen Chloroform und 1 Teil Alkohol gebracht. Der grösste Teil der Saponinsubstanz ging dabei in Lösung, Verunreinigungen blieben zurück.

Die filtrierte Lösung wurde mit vollständig wasserfreiem Aether versetzt, umgeschüttelt und an einen kühlen Ort gestellt. Es schieden sich dabei weisse Flocken aus, die auf dem Filter gesammelt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und zu feinem Pulver verrieben wurden. Die Ausbeute war sehr gering.

II. Methode: 100 gr. Mehl wurden am Rückflusskühler mit 50° Alkohol 3 bis 4 Stunden gekocht, der gelblich gefärbte Auszug vom Mehl abfiltriert und mit letzterem die Operation noch zweimal wiederholt. Von den vereinigten Filtraten wurde der Alkohol abdestilliert, und der filtrierte Rückstand mit einem Ueberschuss von Mg O (10—15 gr. auf 100 gr. Mehl) zur Trockne gebracht. Die trockne und gepulverte Masse kochte ich mit absolutem Alkohol aus und versetzte mit Aether; es schied sich darauf die Saponinsubstanz in weissen Flocken aus, die abfiltriert, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und zu feinem Pulver verrieben wurden. *Kruskal* nannte den Körper Agrostemma-Sapotoxin.

Wichtig für den Nahrungsmittelchemiker ist der Körper wegen seiner Giftigkeit.

Sapotoxin ist ausschliesslich im Embryo, der Radicula und den Kotyledonen enthalten.

Eigenschaften des Agrostemma-Sapotoxins.

Es ist gelblich weiss, amorph, in Wasser sehr leicht löslich, ebenso im kohlensauren- und Aetzalkalien; in heissem, starken Alkohol leichter löslich als in kaltem.

Es löst sich beim Erwärmen in einem Gemisch von 4 Teilen Chloroform und 1 Teil Alkohol. In Aether, Chloroform, Petroläther, Benzin, Schwefelkohlenstoff ist es vollständig unlöslich.

Reactionen des Agrostemma-Sapotoxins.

Agrostemma-Sapotoxin gibt mit concentrierter Schwefelsäure hellgelbe Lösung, die nach einigen Stunden durch Orange in Rot übergeht. Die vielfachen übrigen Reactionen aufzuführen glaube ich unterlassen zu dürfen, da nur die mit Schwefelsäure mir zum Nachweis wichtig erschien.

Die von *Kruskal* ausgeführte Elementaranalyse von Agrostemma-sapotoxin lieferte im Mittel:

C = 49,98 %
H = 7,02 %
O = 43,00 %

was einer Formel von $C_{17}H_{28}O_{11}$ entspräche.

Agrostemmin-Untersuchungen.

1848 untersuchte *H. Schulze*[1]) Kornradesamen und stellte daraus einen wirksamen Körper dar, den er Agrostemmin nannte; er isolierte den Körper nach folgendem Verfahren:

Die gepulverten Samen werden mit 40° Alkohol, der mit etwas Essigsäure angesäuert ist, erschöpft, von der so erhaltenen Tinktur der Weingeist abdestilliert, die Flüssigkeit auf dem Dampfbad concentriert, mit einem Ueberschuss von gebrannter Magnesia gekocht, darauf nach einigen Stunden der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und mit Alkohol extrahiert. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt unreines Agrostemmin in Krystallen zurück; gereinigt wird der Körper durch Lösen in Wasser und Versetzen mit Bleiessig. Der dadurch erhaltene Niederschlag wird in Wasser suspendiert, durch H_2S das Blei ausgefällt und durch Filtration das PbS entfernt. Aus der abfiltrierten Flüssigkeit soll durch Krystallisation ein reines Präparat erhalten werden.

Ich konnte auf mehrfache Versuche hin nach oben angegebenem Verfahren keine Krystalle erhalten. Die erhaltene Masse hingegen gab Reactionen, die dem Sapotoxin eigen sind; ausserdem machte mich obiger Versuch auf das Vorhandensein von Cholin resp. Lecithin in den Kornradesamen aufmerksam. Ich bekam sämmtliche Reactionen, die ich in den nachfolgenden Zeilen über Cholinanführe.

[1]) H. Schulze, Ueber die Samen von Agrostemma Githago und das darin enthaltene Agrostemmin. Archiv d. Pharmaz. 2. Reihe Bd. 55. p. 298. Bd. 56 p. 163. 1848.

Das von *H. Schulze* dargestellte Agrostemmin zeigte sich nach all den Untersuchungen als ein Gemisch von Sapotoxin und Cholin.

Nachweis von Cholin in Kornradesamen.

Um aus Kornradesamen Cholin zu gewinnen, verfuhr ich nach *L. Brieger*[1]), der Cholin aus menschlichem Hirn isolierte, folgender Maassen:

Ich erhitzte die ganzen Samen mit conc. Salzsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbad, stumpfte die Säure mit Soda ab und dampfte bis zur Trockne ein. Aus dem Trockenrückstand geht in absoluten Alkohol eine Substanz über, deren Platindoppelsalz in prächtigen Nadeln krystallisiert.

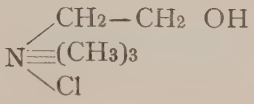
Mikroskopisch sowohl, als auch beim Verbrennen zeigte es sich, dass das Cholin mit Chlornatrium, herrührend von dem hohen Alkaligehalt der Samen, vermengt war. Eine Trennung liess sich schwer durchführen, so ging ich behufs Darstellung von Cholin zu der folgenden Bereitungsweise über:

Die gemahlenen Samen wurden wiederholt mit Aether und dann mit heissem Alkohol extrahiert, die so gewonnenen Auszüge hierauf mit einander gemischt und der Aetherweingeist davon abdestilliert. Der hierbei verbleibende Rückstand wurde zur Zerlegung des darin enthaltenen Lecithins eine Stunde lang mit überschüssigem Barytwasser gekocht, der Barytüberschuss hierauf durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid entfernt, und die filtrierte

[1]) L. Brieger, über Ptomaine. Berlin 1885. Verlag von Aug. Hirschwald.

Flüssigkeit schliesslich bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur zur Sirupconsistenz eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wurde alsdann mit absolutem Alkohol extrahiert, die extrahierte Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Der hierdurch gebildete gelbe, fein krystallinische Niederschlag von Cholinplatinchlorid wurde mit Alkohol gewaschen und durch Lösen in Wasser verschiedenemal umkrystallisiert.

Ein Teil wurde mit der wässrigen Lösung einer äquivalenten Menge von Chlorkalium eingedampft und das so erzeugte salzsaure Cholin durch absoluten Alkohol extrahiert. Es bleibt beim Verdampfen des Lösungsmittels bei 50° und schliessliches Trocknen im Vacuum als weisse Krystallmasse zurück von der Formel

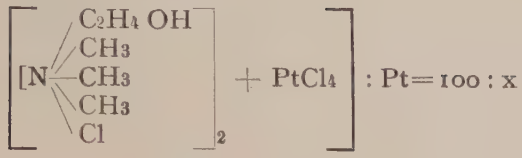


Dieses Produkt diente zu allgemeinen Reactionen.

Verbrennungsanalysen des oben dargestellten Cholinplatinchlorid ergaben:

Cholinplatinchlorid	Rückstand an met. Platin nach wiederholtem Glühen	Platin in %		Cholin in %	
I. 0,113 gr.	0,0355 gr	31,41%	im Mittel	68,59%	im Mittel
II. 0,061 gr.	0,0195 gr	31,96%	31,65%	68,04%	68,35%
III. 0,0285 gr.	0,009 gr	31,58%		68,42%	

Nach der Berechnung:



$$615{,}8 : 194{,}8 = 100 : x$$

$$x = 31{,}633\,\%$$

Auf gleiche Weise, wie oben angegeben, durch Extraction mit Aether und heissem Alkohol stellte ich mir auch aus Eidotter Cholin dar, mit dem ich jedoch nur vergleichende allgemeine Reactionen ausführte. Dieselben waren identisch mit denen, welche Kornradecholin zeigte; es gaben:

Phosphormolybdänsäure
voluminösen Niederschlag.

Kaliumquecksilberjodid
gelbliches, krystallinisches Praecipitat.

Kaliumwismuthjodid
roten, amorphen Niederschlag.

Jodkali
braunen, körnigen Niederschlag.

Quecksilberchlorid
weissen, körnigen Niederschlag.

Gerbsäure
keine Fällung.

Noch eine Reaction zur qualitativen Bestimmung von Cholin von *Florence*[1]). (Du sperme et des taches de sperme en mèdecine legale Lyon 1897), (nach *Kobert*[2]) allen Stoffwechselproducten zu-

[1]) Heinr. Struve, Zeitschr. f. analyt. Chem. Fresenius. 39. Jahrgg. pag. 1.

[2]) Kobert, Lehrbuch der Indoxicationen. Stuttgart 1893 p. 745.

kommend, die zur Gruppe des Cholins gehören, Cholin, Betaïn, Neurin, Muscarin etc., die ich sehr gut fand, will ich hier erwähnen; die Art der Ausführung der Versuche ist sehr leicht, einfach und führt rasch zum bestimmten Resultate.

Liegt feste Substanz zur Prüfung vor, so behandelt man dieselbe mit Wasser. Von der so erhaltenen Lösung, oder dem Auszuge werden einige Tropfen auf einem Objectglase bei 100^0 eingetrocknet, mit einer starken Lösung von Jod in Jodkalium (6 Teile Jodkalium 2 Teile Jod in 100 Teilen Wasser) versetzt und nach dem Auflegen eines Deckgläschens unter dem Mikroskope bei 70maliger Vergrösserung betrachtet. Bei Gegenwart einer cholinartigen Substanz bilden sich nach einigen Augenblicken eigentümlich braunschwarz tingierte, feine Krystalle. Ist lecithinhaltige Substanz zugegen, so wird die Krystallbildung nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure ebensogut auftreten. Lecithin wird dadurch gespalten. Mutterkorn z. B. ebenso behandelt, gibt einen wässerigen Auszug, in dem man die Gegenwart eines cholinhaltigen Körpers mit Leichtigkeit nachweisen kann.

Liegen zur Prüfung Pflanzenteile vor, die mehr oder weniger wasserhaltig sind, wie Blätter, Blüten, Früchte etc., so lässt Verfasser diese wasserhaltigen Pflanzenteile in einem Scheidetrichter mit Aether behandeln. Im Aether lösen sich aus den Pflanzenteilen die Chlorophyllsubstanzen nebst Spuren von aetherischen und fettartigen Verbindungen, während gleichzeitig aus dem Innern der Pflanzenzellen ein

spec. schwererer Saft hervordringt, der, getrennt von der ätherischen Schicht, die Florence'sche Reaction gibt. In dieser Weise wurde das Vorkommen von cholinhaltigen Substanzen nachgewiesen in Hyacinthenblüten, Rosenblättern und -Blüten, Champignons, Penicillium glaucum, Erdbeeren, Kirschen, in verschiedenen Theesorten, Mehl, Rebblättern, reifen und unreifen Weintrauben.

Der Nachweis cholinhaltiger Substanzen in reifen Trauben und Wein gestaltet sich des Zuckergehaltes wegen schwieriger. Ich glaube, als nicht in die Rahmen meiner Arbeit passend, darüber hinweggehen zu dürfen.

Die Krystallbildung selbst lässt sich vom ersten Auftreten an bis zum Wiederverschwinden genau unter dem Mikroskop verfolgen, doch weiss man von den Eigenschaften und der Zusammensetzung dieser Krystalle noch sehr wenig. Zuerst scheiden sie sich als kleine, feine, mehr oder weniger dunkel braune oder schwarze Stäbchen aus, diese nehmen nach und nach an Grösse zu, um schliesslich ein Maximum zu erreichen. Darauf beginnt augenblicklich ihr Zerfall; es tritt Verflüssigung ein, und nach wenigen Sekunden ist der ganze Krystall verschwunden. Hie und da zeigt es sich, dass die Stelle, die vorher vom Krystall eingenommen war, als weisser Fleck unter Beibehaltung der Contouren des Krystalls zurückbleibt.

Lässt man nach dem Verschwinden der Krystalle das Präparat an der Luft eintrocknen, so dass unter dem Mikroskope ausser einzelnen Jodkaliumkrystallen keine anderen krystallinischen Ausscheidungen ge-

funden werden können, und gibt man dann vom Reagenz wieder hinzu, so treten die früheren Krystalle in unveränderter Form wieder hervor, um aber nach einigen Augenblicken wieder zu verschwinden.

Diese Versuche zeigen, dass cholinartige Substanzen beim Abdampfen und Trocknen an der Luft und bei 100° nicht verändert werden.

Agrostemma Githago enthält das Cholin nicht frei, sondern in Form von Lecithin.

Zur quantitativen Bestimmung des Lecithins kochte ich 40 gr bei 80° getrocknete, fein gepulverte Samen von Agrostemma Githago zwanzigmal je 10 Minuten lang am Rückflusskühler mit Methylalkohol aus und filtrierte heiss die einzelnen Auszüge; den Methylalkohol von den vereinigten Auszügen destillierte ich ab und schmolz den braunen, fettigen, auf dem Wasserbade getrockneten Rückstand mit 1 Teil Soda und 4 Teilen Salpeter.

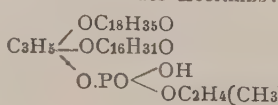
In der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Schmelze konnte die gebildete Phosphorsäure mittels der Molybdänmethode ermittelt werden.

$Mg_2P_2O_7 : P_2O_5 = 0.042 : x$

222,24 141,72.

I. 40 gr Samen = 0,042 gr Magnesiumpyrophosphat = 0,0267 gr P_2O_5; das erhaltene P_2O_5 in *Lecithin*[1]) umgesetzt = 0,2921 gr = 0,73025 %

[1]) Constitutionsformel des Lecithins:



P_2O_5 : 2 $C_{42}H_{84}NPO_9$ = 0,0267 : x

141,72 1550,7

II. 40 gr Samen = 0,044 gr Magnesiumpyrophosphat = 0,0281 gr P_2O_5 = 0,3 Lecithin = 0,75 %

III. Bestimmung III ergab die gleichen Werte wie Nr. II.

Die Asche von 20 gr lecithinfreiem Samen = 0,853 gr enthielt noch 0,2536 gr P_2O_5 = 1,268 % P_2O_5.

Zum Vergleiche bestimmte ich noch den Lecithingehalt im Weizenmehle.

I. 40 gr Weizenmehl genau so behandelt wie oben bei Agrostemma angegeben, lieferten 0,0235 gr Magnesiumpyrophosphat = 0,01498 gr P_2O_5; entspricht 0,40975 % Lecithin.

II. 20 gr Weizenmehl = 0,0115 gr Magnesiumpyrophosphat = 0,00733 P_2O_5; entspricht 0,401 % Lecithin.

A. Bömer veröffentlicht in der Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1. Jahrgang 1898 nachfolgende Tabelle.

% Gehalt an Lecithin besitzen:

Blaue Lupine	I.	2,19 %
	II.	2,20 %
gelbe Lupine		1,64 %
Wicke		1,09 %
Erbse		1,05 %
Linse		1,03 %
Weizen		0,43 %
Gerste		0,47 %
Mais		0,25 %

Buchweizen	0,53 %
Lein	0,73 %
Hanf	0,85 %
Kiefer	0,49 %
Fichte	0,27 %
Weisstanne	0,11 %

Nahrungsmittelchemischer Nachweis von Agrostemma Githago und Secale cornutum im Mehl.

Die Untersuchung der Mehle auf beide Verfälschungen geschieht auf chemischem Wege und durch das Mikroskop.

Es sind bereits viele Versuche gemacht worden:

A. Verunreinigung mit Mutterkorn.

a) Mikroskopischer Nachweis.

M. Gruber[1]) gibt nachfolgende Methode an: Mehl oder einige Brodkrümchen werden auf dem Deckgläschen mit einigen Tropfen Wasser erhitzt, bis die Stärke genügend verquollen ist. Im verkleisterten Brode sind die Trümmer des Mutterkorns leicht zu finden. Die Mutterkornpartikelchen fallen durch ihre starke Lichtbrechung (in Folge des Fettgehaltes), durch ihre Färbung (dunkelviolett bei den Rindenteilen, grünlichgelb bei den Markteilen) und durch eigentümlich gekerbte Contouren auf. Gruber fand so noch 0,1 %.

E. Späth[2]) empfiehlt zum Nachweis von Secale das Wittmack'sche Verfahren der Abtrennung mittelst Chloroform in folgender Ausführung: Eine 20 cm lange 2 1/2 cm breite an dem einen Ende

[1]) M. Gruber, Archiv für Hygiene XXIV. 228.
[2]) E. Späth, Pharmaz. Centralbl. 1896. p. 542.

etwas verschmälerte Röhre wird mit 20 gr des fraglichen Mehles beschickt, und Chloroform zugegeben, so dass sie bis zu 3/4 gefüllt ist. Man schüttelt, füllt mit Chloroform auf, und centrifugiert 1—2 Minuten lang. Nach dieser Zeit hat sich etwa vorhandenes Mutterkorn nebst anderen specifisch leichteren Bestandteilen (Haaren, Kleie) oben angesammelt. Man nimmt diese Schicht mit Hülfe eines Skalpells weg und bringt sie in ein Porzellanschälchen. Durch Kochen mit etwas salzsaurem Wasser wird verkleistert, worauf eventuell vorhandene rotbraune Mutterkornstückchen mikroskopisch in Chloralhydratlösung leicht zu erkennen sind.

b) Chemischer Nachweis.

I. Uffelmann[1]) lässt 10 gr Mehl mit 100 gr verdünnter Natronlauge (100 ccm Wasser 6 ccm Lauge von 1,33 spec. Gewicht) 2 bis 3 Stunden stehen und filtriert. Bei Gegenwart von Secale zeigt das Filtrat eine schmutzig weinrote Farbe. Wird dann die alkalische Flüssigkeit mit concentrierter Salzsäure übersättigt, so färbt sie sich hellrosa. Verfasser konnte so noch 1/8 % Secale cornutum im Mehle nachweisen.

Fr. Musset[2]) zieht aus dem Cornutingehalt Schlüsse auf vorhandenes Mutterkorn. 200 gr Mehl bringt er mit Ammoniak zwei Stunden lang unter eine Glasglocke, hierauf schüttet er das Mehl schnell in eine Flasche, schüttelt mit 200 ccm Aether, lässt

[1]) I. Uffelmann, Archiv f. Hygiene 84, 201—206. 8. (3) XXII p. 742.

[2]) Fr. Musset, Pharmaz. Centralh. 1899. 353.

einige Stunden stehen und percoliert mit Aether bis 450 ccm abgetropft sind. Die Percolate schüttelt er zweimal mit etwa 30 ccm 0,5 % Salzsäure aus. Die vereinigten sauren mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösungen werden alsdann mit Aether ausgeschüttelt; dieses Verfahren wird wiederholt, und endlich die alkalische, vom Aether befreite, wässrige Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Kaliumquecksilberjodid geprüft. Entsteht hierbei eine Trübung, so wird die Ausschüttelung des Aethers mit Salzsäure und die Ausschüttelung der letzteren mit Aether wiederholt. Bleibt die nun abgeschiedene wässrige Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Kaliumquecksilberjodid klar, so teilt man den Aether in 2 Hälften. Die eine wird verdampft und der Rückstand mit 5 Tropfen Schwefelsäure und Eisenchlorid auf Cornutin geprüft; die andere wird mit Salzsäure ausgeschüttelt, der Aether aus der sauren Flüssigkeit verjagt, auf 50 ccm nach dem Filtrieren aufgefüllt und mit 3 Tropfen Kaliumquecksilberjodid versetzt. Eine nur unbedeutende Trübung zeigt an, dass das Mehl weniger als 0,1 % Mutterkorn enthält. Bei grösseren Trübungen sind Vergleiche mit Lösungen von bekanntem Cornutingehalt anzustellen. Auch Brot kann auf diese Weise untersucht werden.

Die einfachste und auch beste Methode ist die von *Hoffmann*, modificiert durch *Hilger*[1]): 10 gr Mehl werden mit 20 ccm Aether und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:5) unter Umschütteln

1) A. Hilger, Archiv. f. Pharm. 1885, p. 828.

5 — 6 Stunden stehen gelassen; filtriert und mit Aether auf 20 ccm nachgewaschen. Das ätherische Filtrat wird mit 10 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von Natr. bicarb. kräftig durchgeschüttelt. Bei Gegenwart von Mutterkorn erscheint die Natriumbicarbonatlösung violett gefärbt. Aus der violetten Lösung lässt sich durch Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und erneutes Ausschütteln mit Aether eine reine Lösung des Mutterkornfarbstoffes erzielen. Die *Vogl*'sche Reaction, die ich bei den Untersuchungen über Kornrade näher besprechen werde, findet auch zum Nachweis von Secale cornutum Anwendung.

Mutterkornhaltiges Mehl mit 70° Weingeist, dem 5 % Salzsäure zugesetzt sind, geschüttelt, färbt die Flüssigkeit intensiv fleischrot.

B. Agrostemma Githago.

a. Mikroskopischer Nachweis.

Tschirch und *Oesterle*[1]) finden Kornrade im Mehl mikroskopisch durch die Samenschale, sowie durch Stärkekörner, die erheblich kleiner sind als die Kleinkörner von Gerste, Roggen und Weizen; ganz besonders aber durch die zusammengesetzten Stärkekörner. An den Embryofetzen erhält man die Sapotoxinreaction mit Schwefelsäure.

K. B. Lehmann[2]) gibt ebenfalls die aus feinsten Körnchen zusammengesetzte Stärke als sicheren und ohne besondere Schwierigkeit zu findenden Nachweis von Rade im Mehl an. Verfasser beanstandet

---

[1]) Tschirch u. Oesterle, Anatom. Atlas der Pharmacognosie u. Nahrungsmittelchemie.

[2]) K. B. Lehmann, Archiv. für Hygiene 1893. 11. 71.

Mehl mit mehr als 0,5 % Kornrade und von 0,2 % Mutterkorn.

b. Chemischer Nachweis.

Uffelmann[1]) versetzt zu prüfendes Mehl oder Brot mit verdünnter alkoholischer Natronlauge und kocht. Bei Anwesenheit von Kornrade ensteht bald fahlgelbe Farbe, die sehr rasch in intensives Kupferrot übergeht. Bei weiterem Erhitzen schlägt die Farbe in gelbrot um. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird die rote Flüssigkeit gelb.

Zur Nachprüfuug obiger Reaction machte ich mir Mischungen von Weizenmehl mit 5 % und 10 % Kornrademehl (wie ich solches mir eigens mahlen liess und bei der Vogl'schen Reaction näher beschreiben werde).

Reines Weizenmehl mit verdünnter alkoholischer Natronlauge 2 Stunden lang erhitzt, gab gelbe Färbung, die von dem Auszuge, wie er mit 5 % Kornrademehl erziehlt wurde, nicht zu unterscheiden war. Bei 10 % Kornrademehl war die Färbung intensiver. Eigentliche Rotfärbung, wie sie Verfasser angibt, erzielte ich erst bei Weizenmehl, dem 5 % vollständig gemahlene Kornraden, also auch die Samenschalen zugesetzt waren.

Petermann[2]) gründet seine Methode auf den Gehalt an Sapotoxin.

500 gr Mehl werden mit 1 Liter Alkohol von 85° erwärmt, kalt filtriert und mit absolutem Alko-

---

[1]) J. Uffelmann, Archiv für Hygiene 84, 201—206. 8 (3) XXII p. 742.

[2]) König II. 409. Pharmaz. Centralhalle 21 S. 220. 1880.

hol ausgefällt. Das Präcipitat wird bei 100° getrocknet, mit Wasser aufgenommen und wiederum mit Alkohol ausgefällt. Enthielt das Mehl Sapotoxin, so wird sich das getrocknete Präcipitat als hellgelbliches Pulver präsentieren, scharf schmecken, in kaltem Wasser löslich sein und schäumen. Weder das Präcipitat noch die Flüssigkeit bläuen sich mit Jod.

E. Wagner[1], hat Versuche darüber angestellt und gefunden, dass bei reinem Mehl der Bodensatz nach Petermanns Methode dargestellt, sich ganz ebenso verhält, wie der von mit Rade versetztem Mehl, welcher etwa um ein viertel grösser ist als der von reinem Mehl, und dass er sich von letzterem nur dadurch unterscheidet, dass er mit concentrierter Schwefelsäure eine rote Farbenreaction gibt, die später violett wird.

Die bekannteste Reaction auf Rade, die auch all die nahrungsmittelchemischen Werke angeben, ist die von *Vogl*[2]).

2 gr Mehl werden mit 10 ccm eines Alkohols von 70°, dem 5% Salzsäure zugesetzt sind, geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Erwärmen beschleunigt die Reaction. Kornradehaltiges Mehl gibt Rosafärbung.

Zum Nachweis der oben angeführten Probe liess ich mir unter persönlicher Aufsicht in einer kleinen Mühle Getreide mahlen, das aus 50% Weizen und 50% Kornrade zusammengesetzt war. Betreffender

---

[1]) E. Wagner, Journ. Soc. Phys. Chim. Russe 28, 144.

[2]) A. E. Vogl: die gegenwärtig am häufigsten vorkommenden Verfälschungen und Verunreinigungen des Mehles und deren Nachweis. Wien 1880.

Müller behandelte diese Getreidemischung genau so, wie er gewöhnlich Weizen mahlt. Die Mühle selbst ist noch von ganz alter Konstruktion, sie besitzt keine Schälmaschine. Er netzte 2 Stunden vor dem Mahlen die Mischung und nahm den Mahlprozess auf dem Weizengange vor.

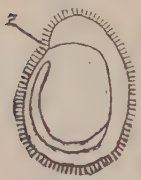
Ich erhielt Mehl, das nicht so weiss war als reines Weizenmehl, und Kleie, die neben der Weizenhülle die Samenschale der Rade enthielt. Von dem erhaltenen Mehle machte ich verschiedene mikroskopische Untersuchungen. In keinem Präparate konnte ich jedoch direkt Samenschalen finden.

Es drängt sich die Frage auf, was ist die Veranlassung der Vogl'schen Farbenreaction? *Kruskal*[1]) führt sie auf eine Farbenreaction des Sapotoxins zurück. Ich kochte gemahlene Samen so oft mit Wasser aus, bis ich keine Sapotoxin-Reaction mehr erhielt. Die zurückbleibenden Schalen mit saurem Alkohol behandelt, gaben die Reaction noch viel intensiver.

Naheliegend ist ja, dass die Färbung von der Schale herrührt, diese jedoch lässt sich beim Schroten des Getreides vollständig entfernen. Ich trennte also eine kleine Menge von Samen genau, erhielt Schale, Embryo und Eiweisskern. Letzterer hatte eine kleine gefärbte Stelle, an der die Schale mit dem Eiweisskerne zusammenhing. Die Schale selbst ist bei befeuchteten Samen sehr leicht zu entfernen. Der Embryo gab mit saurem Alkohol keinerlei

[1]) Kruskal, Arbeiten des pharmacolog. Instituts zu Dorpat VI p. 116.

Farbenreaction, die Schale sehr starke, und der Eiweisskern schwächere. Ich möchte hier eine kleine Skizze des anatomischen Baues der Kornradesamen nach *A. Tschirch* und *Oesterle* einflechten.



Das Innere des Samens besteht aus weissem, mehligen Endosperm und dem gelblichen oder gelblich grünen Embryo. Das Endosperm liegt central, der Embryo umgibt dasselbe ringsum, liegt also peripherisch, so dass derselbe bei einem medianen Längsschnitt kreisförmig ringsum das Endosperm gelegt ist, bei einem Querschnitt an den beiden Polen liegt. Bei z sitzt der bei den oberen Samen der Frucht sehr lange und derbe, bei den tiefer liegenden kurze funiculus dem Samen an. Hier verläuft unter der Samenschale ein Pigmentstrang, daneben liegt das Mikropylarende des Samens, auf welches hin die Radicula weist.

Eben diese Pigmentschicht veranlasst die Vogl'sche Reaction, wie ich nachher im Reagenzglas sowohl als microchemisch nachwies.

Auf dem Objectglase mit etwas salzsäurehaltigem Weingeist erwärmt, zeigte sich obige Pigmentschicht in Form langgestreckter rosa gefärbter Zellen. Fragmente dieser Pigmentschicht sind auch in kornradehaltigem Mehle mikroskopisch nachweisbar, jedoch, um es nochmals zu erwähnen, keine Samenschalen.

In nachstehenden Versuchen bemühte ich mich nachzuweisen, wieviel Prozent Kornrade nach der Vogl'schen Methode noch identifizierbar sind.

Ich untersuchte Weizenmehl, dem ich Kornrademehl 1 bis 10% zufügte, (unter Kornrademehl

meine ich das auf der Mühle gemahlene, ohne Samenschalen, während unter gemahlenen Kornraden ich die ganzen ungeschälten Samen verstehe) und erwärmte 2 Stunden lang mit Vogl'schem Alkohol. Erst bei einem Zusatz von 5 % Kornrademehl war eine wirklich rosa Färbung der überstehenden Flüssigkeit zu erkennen, während Mehle mit Zusätzen von 1—5 % Kornrademehl sich von ganz reinem Weizenmehl nicht unterschieden. Weizenmehl, dem ich gemahlene Kornraden zufügte, gab eine leicht zu erkennende Rosafärbung schon bei einem 0,8 % igen Zusatz.

Ich machte die Wahrnehmung, dass die Reaktion viel rascher eintritt, wenn man zu dem Mehle direkt einige Tropfen concentrierte Salzsäure gibt und dann erst Vogl'schen Alkohol.

Da nach *K. B. Lehmann* und *Mori*[1]) Kornradegehalt von 0,5 % schon schädlich wirkt, ist obige Methode unzulänglich. Ich versuchte auf den Sapotoxingehalt der Kornrade mich stützend eine andere Reaction.

Kornrademehl sowohl als reines Weizenmehl extrahierte ich im Soxhlet mit Petroläther, um das Fett zu entfernen und machte hiervon Mischungen 1 bis 5 % Kornrademehl enthaltend.

20 gr der Mischung wurden mit 80 gr Chloroform und 20 gr Alkohol heiss extrahiert, möglichst warm an der Wasserluftpumpe filtriert und auf dem Dampfbad eingetrocknet.

---

[1]) K. B. Lehmann und Mori. Archiv f. Hygiene 1893. 11, 71.

Reines Weizenmehl ebenso behandelt, hinterliess wenig, schwach gelbe Substanz, während von kornradehaltigem Mehle etwas mehr Rückstand zurückblieb.

Diese Rückstände wurden mit wenig heissem Wasser versetzt, filtriert und wiederum eingedampft.

Bei reinem Weizenmehl blieb ein minimaler weisser Beschlag. Kornradehaltiges Mehl gab bedeutend mehr, gleichfalls fast rein weiss. Diese mit einigen Tropfen concentr. Schwefelsäure versetzt, lieferten bei kornradehaltigem Mehle nach einigen Minuten erst gelbe, dann braunrote Färbungen, während reines Weizenmehl 2 Stunden lang die Schwefelsäure fast farblos liess. Eine auch hier auftretende schwache Rosafärbung kann kaum zu Verwechselungen Anlass geben.

1 % Zusatz von Kornrademehl zeigte obige Reaction schon sehr schön. Handelt es sich um weniger, so muss eben eine grössere Menge Mehl extrahiert werden.

Gleichzeitig einen vergleichenden Versuch mit reinem Weizenmehl nebenbei zu machen, ist jedenfalls empfehlenswert.

Nicht im Soxhlet entfettetes Mehl lieferte die Reaction ja auch, doch nicht so intensiv bei gleicher procentualer Zusammensetzung. Die mit in Lösung gegangenen Fettpartien umhüllen scheinbar die Sapotoxinsubstanz und verhindern eine vollständige Lösung derselben in Wasser.

Die Farbstoffe von Agrostemma Githago und Secale cornutum.

Bei den mannigfachsten Versuchen, den Farbstoff von Agrostemma Githago zu fassen und zu isolieren, zeigten sich verschiedene Analogien mit dem von Secale cornutum. Der Mutterkornfarbstoff hat direkt historisches Interesse. Im Jahre 1776, als die allgemeinen Bestandteile von Mutterkorn, das damals als therapeutisch wichtig schon erkannt wurde, noch ganz wenig untersucht waren, beschäftigte sich *Sage*[1]) damit; er suchte jedenfalls die feurigrote, dem Carmin ähnliche Farbe als Ersatz für Cochenille praktisch zu verwerten. Nach ihm waren es *Vauquelin*[2]), *Winkler*, *Wiggers*, *Manassewitz*, die darüber arbeiteten. *Vauquelin* beschreibt den einen als rötlich gelb, in Alkohol löslich, thranartig schmeckend, den andern als violett.

Nachdem von obigen Autoren keine einheitlichen Resultate erzielt wurden, arbeiteten *Dragendorff* und *Podwissotzky* daran weiter. Beide Forscher isolierten

Sklererythrin,
Sklerojodin,
Skleroxanthin,
Sklerocrystallin.

Es ist mir gelungen, aus Agrostemma Githago einen Farbstoff zu isolieren, der sich in seiner Dar-

[1]) Sage, Analyse des Bleds. Paris 1776.

[2]) Vauquelin, Annal de Chim. et de Phys. III pag. 337, übersetzt im Repert. f. Pharm., Bd. 3, S. 337, 1817.

stellungsweise genau dem Sklererythrin anschliesst und in seinen Reactionen grosse Aehnlichkeit mit demselben zeigt. Ich hatte den Farbstoff von Agrostemma nach eigener Methode dargestellt und versuchte dies auch mit dem Sklererythrin. Der Erfolg war ein sehr günstiger. Ich möchte den dem Sklererythrin ähnlichen Farbstoff aus Kornrade mit A. bezeichnen.

Bei der Darstellung von Sklerojodin schloss ich mich ganz den Vorschriften von *Dragendorff* und *Podwissotzky* an. Aus Agrostemma Githago bekam ich auf diese Weise einen Farbstoff, den ich B. nennen will; für Skleroxanthin und Sklerocrystallin, 2 krystallinische Substanzen, konnte ich in der Kornrade keine Analoga finden.

I. Sklererythrin.

Behandelt man gepulvertes Mutterkorn mit Aether, so löst sich in diesem Fett und Cholesterin auf, während fast alle anderen Bestandteile völlig unaufgelöst zurückbleiben. Ganz anders ist es, wenn man das Mutterkorn zunächst mit wässeriger Weinsäurelösung durchfeuchtet, mehrere Stunden lang digeriert und dann Aether auf das Gemisch wirken lässt. Der Aether nimmt unter dieser Bedingung bald eine rote Färbung, ähnlich spirituösem Cochenilleauszug an, und neben Fett gehen nicht unbeträchtliche Mengen anderer Körper in Lösung. Wird nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur der Aetherauszug abgegossen und destilliert, so bleibt eine dunkelbraunrot gefärbte, ölige Flüssigkeit zurück, welche beim Stehen in der Kälte innerhalb 24 Stun-

den verschiedene Substanzen absondert. Man erkennt mittels des Mikroskops rotbraune Tropfen (ein Gemenge von Fett und Sklererythrin), gelbe Krystallblätter, Skleroxanthin und farblose, lange, nadelförmige Krystalle: Sklerocrystallin; filtriert man die Flüssigkeit, so bleiben auf dem Filter die beiden letzterwähnten krystallinischen Massen zurück, welche durch Auswaschen mit wasserhaltigem Aether einigermassen von anhängendem Fett und Sklererythrin befreit werden können.

Zur eigentlichen Darstellung [1]) von Sklererythrin entzieht man dem gepulverten Mutterkorn durch Aether das Fett und Cholesterin, durch Alkohol und Wasser die therapeutisch wirksamen Bestandteile, alsdann wird Sklererythrin durch mehrmalige Extraction mit Weingeist, der 5 % Salzsäure enthält, in Lösung gebracht. Der Alkoholauszug wird bei vermindertem Druck destilliert, der Rückstand mit etwas Wasser gemengt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Filtrieren der Aetherausschüttelung wird als Nebenprodukt Sklerojodin erhalten.

Die Auszüge werden durch Abdestillieren des Aethers auf ein kleines Volumen gebracht, mit 5—6 Raumteilen Petroläther gemengt und schliesslich nach mehrtägigem Stehen auf Eis der ausgeschiedene Farbstoff abgetrennt. Die weitere Reinigung des letzteren geschieht durch Wiederlösen in Aether und Ausschütteln dieser Lösung mit schwach ammoncarbonathaltigem Wasser.

---

[1]) Nach Dragendorff und Podwissotzky, Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Bd. 6, pg. 163.

Im Aether bleibt noch Fett zurück. Nachdem die Lösung des Sklererythrins in der Ammoncarbonatsolution möglichst schnell vom Aether getrennt ist, wird sie sofort mit Essigsäure angesäuert und durch erneutes Schütteln mit Aether vom Sklererythrin befreit. Nach Entfernung des Aethers erscheint Sklererythrin als dunkelrotbraune harzige Masse, welche in Alkohol von 70° gelöst und abgedampft wird. Die Ausbeute beträgt so circa 0,3 ‰ Sklererythrin.

Nach dieser Vorschrift stellte ich nur einen kleinen Teil Sklererythrin dar, da mein Hauptaugenmerk darauf gerichtet war, Sklererythrin nach der gleichen Methode, wie ich den Farbstoff A. aus Agrostemma schon isoliert hatte, zu gewinnen. Aus Kornrade ist nach obiger Vorschrift auch der Farbstoff A. darstellbar.

Sklererythrin wurde nach eigener Methode auf folgende Weise isoliert:

Mutterkorn wurde vorher mit Aether, Alkohol und Wasser behandelt, wie oben angegeben; ebenso mit saurem Alkohol extrahiert, die verdünnten alkoholischen Lösungen wurden durch Destillation vom Alkohol befreit und mit Aether versetzt. Sklererythrin geht sofort leicht in den Aether über unter Abscheidung von Sklerojodin. Die ätherische Lösung versetzte ich mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat. Schön violettfarben ging das Sklererythrin in die Natriumbicabonatlösung über. Vom Aether getrennt und filtriert, konnte Sklererythrin mit verdünnter Salzsäure abgeschieden werden. Das Aufnehmen in Aether,

Ueberführen in die Bicarbonatlösung und Fällen mit Salzsäure wurde zur Reinigung des Farbstoffes verschiedenemale wiederholt und das erhaltene Sklererythrin solange mit Wasser gewaschen, bis kein Chlornatrium mehr nachweisbar war.

Das Sklererythrin, nach *Dragendorff* dargestellt, ist dunkelrotbraun und etwas harzig, während das durch Ausschütteln mit doppeltkohlensaurem Natron erhaltene rein ziegelrot, nicht harzig ist und sich sehr leicht pulverisieren lässt. Durch Lösen in Alkohol und Verdunsten des Lösungsmittels bekam ich dunkelrotbraune glänzende Massen.

Beide, sowohl das harzige dunkelrotbraune als das ziegelrote nicht harzige Sklererythrin zeigten folgende gleiche Reactionen. Sie sind schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Aether und Alkohol. In verdünntem, wässrigen Alkali oder Ammoniaklösung, ebenso in den Lösungen der Alkalikarbonate lösen sie sich mit schöner Murexidfarbe auf. Schüttelt man solche Lösungen mit Aether, so bleibt dieser ungefärbt. Macht man Sklererythrin mittels einer Säure aus der Alkaliverbindung frei, so geht es sofort und äusserst leicht aus dem Wasser in den Aether über und färbt diesen tief dunkelrot. Diese Reaction ist sehr scharf und, wie früher schon erwähnt, mit gutem Erfolg zum Nachweis von Secale im Mehl verwendet.

Versuche, Sklererythrin aus siedend bereiteter Benzin-, Chloroform-, Aceton-, Essigäther- und Schwefelkohlenstofflösung zur Krystallisation zu bringen, waren ohne Erfolg.

Kalkwasser gibt mit sehr verdünnter alkoholischer Sklererythrinlösung schön blau-violett gefärbten Niederschlag, der in Alkohol ganz unlöslich ist.

Dragendorff schliesst aus diesem Umstand, dass der Farbstoff im Mutterkorn an Kalk gebunden sei. Nur bei Zusatz von saurem Alkohol geht Sklererythrin in Lösung, oder wenn im Mutterkorn durch Aufbewahren in feuchter Luft eine Zersetzung (Sauerwerden) eingetreten ist. Sklererythrin ist leicht zersetzbar an der Luft, besonders wenn diese ammoniakhaltig ist. Beim Erhitzen schmilzt Sklererythrin anfangs zu einer rotbraunen harzigen Masse, später sublimiert es in Form eines schweren violettroten Dampfes. Das Sublimat reagiert mit Ammoniak wie das unveränderte Präparat.

Der von *Vauquelin* angegebene thranartige Geschmack kommt nur einem Präparate zu, das mit Fett gemengt ist.

Winkler will Sklererythrin eisenhaltig und dem Blutfarbstoff vergleichbar gefunden haben, *Manassewitz* stimmt ihm in Ersterem bei, er hält die Angabe, dass der Farbstoff des Mutterkornes eisenhaltig sei für richtig und unumstösslich. *Dragendorff* und *Podwissotzky* fanden darin kein Eisen, auch ich konnte Eisen absolut nicht nachweisen. Ausserdem verbrannte Sklererythrin im Sauerstoffstrom ohne jeglichen Rückstand.

Obige Forscher schreiben dem Farbstoff anthrachinonartige Konstitution zu.

Die allgemeinen Reactionen, die ich im nachfolgenden Abschnitt zum Vergleiche des Sklererythrins mit dem Farbstoffe A. einzeln anführen

werde, gaben beide Präparate ganz gleich. Wegen allzu geringer Ausbeute war es *Dragendorff* und *Podwissotzky* nicht möglich, Elementaranalysen zu machen.

Analysen konnte ich auch nur von dem Sklererythrin anfertigen, das ich auf die letztere Methode durch Ueberführen in die Natriumbicarbonatlösung erhielt. Es fehlte mir an Rohprodukt, um das Sklererythrin nach Dragendorff'scher Vorschrift in solchen Mengen zu isolieren, dass damit Analysen angestellt werden konnten. Doch glaube ich nach dem gleichen Aussehen und den ganz gleich gefärbten Reactionsprodukten annehmen zu dürfen, dass beide Präparate identisch sind.

I. 0,1690 gr Substanz gab 0,3805 gr CO_2, 0,0800 gr H_2O; = 61,40 % C, 5,26 % H, ausserdem 1,372 % N.

II. 0,178 gr Substanz gab 0,4015 gr CO_2, 0,0825 gr H_2O; = 61,51 % C, 5,15 % H, ausserdem 1,503 % N.

Farbstoff A. aus Agrostemma Githago.

Kornraden liess ich schroten zur Gewinnung der äusseren Samenhülsen. Um diese von den anhaftenden Stärke- und Mehlpartikelchen zu trennen, kochte ich sie mit Wasser und schlämmte dann durch oftmaliges Uebergiessen die specifisch etwas leichteren Stärke- und Mehlpartieen (Keimlinge etc.) von den specifisch schwereren Samenhülsen weg; es ist dies eine ziemlich mühsame Arbeit, doch liefert sie von allen Versuchen bei allerdings grossen Verlusten die besten Resultate. Die nachher getrockneten, möglichst von allen übrigen Bestandteilen

befreiten Hülsen wurden zweimal mit 96° Alkohol ausgekocht und abgepresst. Die filtrierten Alkoholauszüge hinterliessen bei der Destillation eine grünlich gelb gefärbte, harzige Masse, die auch nach Zusatz von Salzsäure nicht rot wurde.

Der Farbstoff scheint auch in den Kornraden wie im Mutterkorn an Kalk gebunden zu sein, aus welchem er durch eine beliebige Säure erst frei gemacht werden muss. Jetzt erst beginnt die eigentliche Extraktion der Farbe. Die Hülsen kochte ich nunmehr bei aufgesetztem Rückflusskühler mit 90° Alkohol, dem 5% Salzsäure zugefügt waren. Nach ungefähr 12 Stunden war die alkoholische Lösung gesättigt. Mit den abgepressten Hülsen wiederholte ich die Extraction dreimal, bis die Auszüge nur mehr schwach rot gefärbt erschienen. Diejenigen Hülsen, welche ich vorher mit Wasser und dann mit reinem Alkohol ausgekocht hatte, gaben darauffolgend mit saurem Alkohol extrahiert weit intensiver rot gefärbte Auszüge, als solche, welche ich direkt mit saurem Alkohol behandelte. Ausserdem ist auch die spätere Reinigung des Farbstoffes leichter durchführbar. Von den vereinigten Auszügen destillierte ich den Alkohol teilweise ab. Teilweise deshalb, weil der Farbstoff A. im Gegensatz zu Sklererythrin in reinem Aether nicht löslich ist, sondern nur in weingeisthaltigem Aether. Die concentrierte alkoholische Lösung wird hierauf mit Aether geschüttelt. Ein Teil des Farbstoffes geht in Lösung mit dunkelroter Farbe, gleichzeitig scheiden sich braunschwarze Massen ab, ähnlich wie bei der Sklererythrindarstellung, über die ich weiter unten

berichten werde. Das Ausschütteln ist verschiedene Male zu wiederholen. Die äther-alkoholhaltigen Flüssigkeiten werden hierauf mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt. Der Farbstoff teilt sich der Natriumbicarbonatlösung mit, der er dunkelgrüne Färbung erteilt.

Mit dieser Thatsache ist die Behauptung von *Burkhard Herrmann*[1]) wiederlegt. Er schreibt, dass „die Aufnahme von Farbstoff durch Natrium bicarbonicum nur dem des Mutterkornes zukommt und dieser Prozess ein für allemal ein sicheres Kriterium für die Natur des Mutterkornfarbstoffes sei, während Wicken und Kornraden nur den Aether färben, aber nicht in Natriumbicarbonatlösung übergehen". Nach dem Filtrieren kann der Farbstoff aus der Doppelverbindung mit Natrium bicarbonicum durch verdünnte Salzsäure rein ausgefällt werden.

Das Reinigen und Auswaschen des Farbstoffes ist genau so zu machen, wie schon beim Sklererythrin angegeben. Nur bedarf der Farbstoff A. zur Lösung Aether mit etwas Weingeist gemischt.

Durch nachheriges Lösen des Farbstoffes in Weingeist und Abdampfen des letzteren erhielt ich dunkelrot-glänzende, spröde, leicht pulverisirbare Massen. Die Ausbeute war gering. Farbstoff A. ist unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Aetherweingeist; er löst sich in verdünntem wässrigen Alkali oder Ammoniak, ebenso in den Lösungen der Alkalicarbonate leicht

[1]) Burkhard Herrman, Untersuchungen über die colorimetrische Bestimmung des Mutterkornes. Inaug.-Dissertation Würzburg 1901, pag. 12.

mit braunroter Farbe auf. Die Farbe geht in diesen Lösungen nicht in Aetherweingeist über, der Farbstoff muss erst durch Säure frei gemacht werden.

In Krystallform war auch der Farbstoff A. nicht zu erhalten. Beim Erhitzen schmilzt er, jedoch ein so schönes Sublimat, wie bei Sklererythrin konnte ich nicht erhalten.

Die ausgeführten Elementaranalyen ergaben:

I. 0,2138 gr Substanz lieferte 0,514 gr CO_2, 0,134 gr H_2O; = 65,56 % C, 6,96 % H, ausserdem 2,93 % N.

II. 0,1495 gr Substanz lieferte 0,360 gr CO_2, 0,0945 gr H_2O; = 65,673 % C, 7,02 % H, ausserdem 2,803 % N.

Vergleichende, allgemeine Reactionen von Sklererythrin und Farbstoff A.

Die verdünnte alkoholische Lösung von Sklererythrin zeigte mit:	Die verdünnte alkoholisohe Lösung von Farbstoff A gab:
neutralem Bleiacetat	
violettblauen Niederschlag	grünlichen Niederschlag
mit basischem Bleiacetat	
weniger rein violetten Niederschlag	grünlichen Niederschlag
mit Kupferacetat und Kupfersulfat	
schön violette Niederschläge	braunroten Niederschlag
mit Silbernitrat sowohl wie mit Quecksilberchlorid	
minimale Trübungen	minimale Trübungen
mit Quecksilberoxydulnitrat	
violettbraunen Niederschlag	rotbraunen Niederschlag
mit Aluminiumsulfat	
schön himbeerrote Färbung	bräunliche Färbung

mit Zinnchlorür	
johannisbeerrote Farbe	klare hellbraune Farbe
mit Eisenchlorid in verdünnten Lösungen	
tiefgrüne Farbe	tiefgrüne Farbe
in concentrierteren	
mehr grünbraune Farbe	schmutziggrüne Farbe
mit Eisenoxydulsulfat	
schmutzig violette Färbung	schmutzigbraunen Niederschlag
Chlorkalk bleicht die alkohol. Lösung ebenso Chlorwasser, während Bromwasser sie gelb färbt	Chlorwasser und Chlorkalk machten ihn etwas heller Bromwasser liess den Farbstoff unverändert
Jodkalium färbt	
dunkelbraun	dunkelbraun
Kaliumquecksilberchlorid	
schwach gelblichen Niederschlag	keinerlei Veränderung
Concentrierte Schwefelsäure löst ihn mit dunkelvioletter Farbe	brauner Farbe
Concentrierte Salzsäure	
lässt ihn unverändert	lässt ihn unverändert.

Weiter machte ich den Versuch, den Farbstoff A. durch Vermittlung des Bleisalzes zu erhalten.

Die sauren alkoholischen Extracte wurden durch Abdestillieren vom Alkohol möglichst befreit. Der grösste Teil des Farbstoffes fiel aus, der Rest konnte durch Zusatz von viel Wasser abgeschieden werden.

Die rohen Farbstoffmassen wurden dann in Weingeist wieder gelöst (Zweck des Ausfällens war die überschüssige Salzsäure zu entfernen) und mit neutralem Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz des Farbstoffes war grün. Mit Alkohol und Wasser wiederholt gewaschen, wurde der Niederschlag in Alkohol

suspendirt, durch Schwefelsäure der Farbstoff frei gemacht und die überschüssige Schwefelsäure mit Baryumcarbonat gefällt. Der im Alkohol in Lösung bleibende Farbstoff wurde nun mit viel Wasser wiederum ausgefällt, gewaschen, in Alkohol gelöst, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft.

Das Aussehen war gleich dem des Farbstoffes A. Die Elementaranalyse jedoch ergab:

I. 0,1437 gr Substanz lieferte 0,3065 gr CO_2, 0,0692 H_2O; = 58,17 % C, 5,35 % H, ausserdem 2,41 % N.

II. 0,1480 gr Substanz lieferte 0,3155 gr CO_2, 0,073 % H_2O; = 58,13 % C, 5,47 % H, ausserdem 2,405 % N.

Es erwies sich dieser Körper als ein Gemisch des Farbstoffes A. mit dem im nachfolgenden zu beschreibenden Farbstoffe B.

Sklerojodin.

Wie eingangs schon erwähnt, isolierten *Dragendorff* und *Podwissotzky* aus dem Mutterkorn neben Sklererythrin noch Sklerojodin.

Bei der Beschreibung der zur Darstellung des Sklererythrins benutzten Methode wurde einer braunen Substanz gedacht, die in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich ist und sich ausscheidet, wenn die alkoholischen Mutterkornauszüge, nachdem der grösste Teil des Alkohols abdestilliert war, mit Aether ausgeschüttelt wurden. Während das Sklererythrin in den Aether überging und diesen rotgelb färbte, schied sich Sklerojodin als braune amorphe Masse aus, die namentlich an der Grenze von Wasser und Aetherlösung wahrgenommen wurde.

In grösseren Mengen kann Sklerojodin aus den schon mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahierten Mutterkornrückständen erhalten werden. Dieselben werden bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser gewaschen, hierauf mit sehr verdünntem Alkohol, dem etwas Kalilauge zugesetzt ist, warm extrahiert. Diese Operation kann mit gutem Erfolge 3 bis 4 mal wiederholt werden. Die tief dunkelbraunen Lösungen werden durch Destillation vom Alkohol befreit, filtriert und mit Salzsäure gefällt. Tiefdunkelrotbraun fällt Sklerojodin aus, das möglichst rasch abgesaugt, durch Wiederauflösen in verdünnter Natronlauge und abermaliges Fällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt wird. Bei diesem Verfahren ist es jedoch nicht völlig frei von einer schleimigen Substanz zu erhalten, die bei Sklerojodin in grösserer Menge auftritt als bei der Bereitung des nachfolgenden Farbstoffes B. *Dragendorff* und *Podwissotzky* verwendeten deshalb zu ihren Analysen das schon oben erwähnte Sklerojodin, das sich bei der Sklererythrindarstellung abscheidet; dieses enthält weniger von der schleimigen Substanz und erscheint reiner.

Aus dem Umstande, dass Sklerojodin trotz seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol, aus den Auszügen des Mutterkornes, welche mit säurehaltigem Alkohol oder Aether bereitet waren, gewonnen wurde, lassen *Dragendorff* und *Podwissotzky* den Schluss zu, dass es sich aus dem Sklererythrin durch Zersetzung erst gebildet habe.

Sklerojodin unterscheidet sich von Sklererythrin durch die violettrote Färbung seiner Lösung in

Kalilauge und concentrierter Schwefelsäure, ferner durch die Differenz gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel: Wasser, Alkohol und Aether.

Im Uebrigen ist es ebensoleicht in Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Kali-, Natron-Lauge und Alkalikarbonat löslich, wie das Sklererythrin. Wie dieses konnte es nur amorph erhalten werden.

Allgemeine Reactionen werde ich zum Vergleiche mit dem Farbstoff B. bei dessen Beschreibung anführen.

Dragendorff und *Podwissotzky* trockneten Sklerojodin bei 110° und verbrannten es im Sauerstoffstrome, sie erhielten

64.88 % C
5,75 % H
3,87 % N.

Farbstoff B.

Kornradehülsen, die mit saurem Alkohol schon extrahiert waren, behandelte ich genau nach der Vorschrift, wie ich sie bei Sklerojodin angegeben. Ich bekam in alkalischer Lösung eine tief dunkelbraune Flüssigkeit, die filtriert und vom Alkohol befreit, mit verdünnter Salzsäure versetzt, reichlich Farbstoff abschied. Der Farbstoff ist weniger schleimhaltig als Sklerojodin. Die Reinigung geschieht durch Wiederauflösen in verdünnter Natronlauge, Fällen mit Salzsäure, Waschen mit verdünntem Alkohol, Aether und zum Schlusse mit schwach salzsaurem Wasser. Nach dem Trocknen löste ich den Farbstoff in kochendem Alkohol und bekam nach dem Verdampfen des letzteren ziegelrote,

amorphe Massen. Der Farbstoff ist leicht löslich in Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Alkalikarbonat und -Hydroxyd.

Die Substanz bei 110° getrocknet ergab bei der Elementaranalyse.

I. 0,2305 gr Substanz gab 0,4775 gr CO_2, 0,1035 gr H_2O; = 56,5 % C, 4,99 % H, ausserdem 2,966 % N.

II. 0,1865 gr Substanz gab 0,3862 gr CO_2 0,0847 gr H_2O; = 56,47 % C 5,04 % H ausserdem 3,024 % N.

Allgemeine Reactionen der beiden Farbstoffe:

Aus der mittels ganz schwacher Kalilauge dargestellten Lösung wird Sklerojodin durch:	Aus der ebenso dargestellten Lösung von Farbstoff B wird derselbe durch:
Kalkwasser gefällt	gefällt
Chlorcalcium gefällt	gefällt
Chlorbaryum nicht gefällt	nicht gefällt
Magnesiumsulfat nicht gefällt	nicht gefällt
Thonerdesulfat braun gefärbt	braun gefärbt
Eisenchlorid gibt keine Fällung	gibt keine Fällung
färbt braun	färbt braun
Kupfersulfat fällt dunkelschwarzbraun	fällt dunkelschwarzbraun
Neutrales Bleiacetat fällt blauviolett	fällt blauviolett
Basisches Bleiacetat fällt schwarzbraun	fällt schwarzbraun
Zinnchlorid gibt braunen Niederschlag	braunen Niederschlag
Quecksilberchlorid hellrotbraunen Niederschlag	hellrotbraunen Niederschlag
Quecksilberoxydulnitrat braunen Niederschlag	braunen Niederschlag
Silbernitrat hellgrauen Niederschlag	hellgrauen Niederschlag.

Versuche, ein Absorptionsspectrum von Farbstoff A. und B. in 1,5 % und 0,15 % Lösung zu erhalten, um hieraus auf den Charakter des Farbstoffes Schlüsse ziehen zu können, schlugen fehl.

Zum Schlusse möchte ich die Ergebnisse vorliegender Arbeit in Folgendem zusammenfassen:

Die Kornradesamen selbst enthalten einen weiteren, bis jetzt noch nicht aus ihnen isolierten Körper, das Lecithin, das ich qualitativ und quantitativ bestimmte.

Meine Untersuchungen über Agrostemmin decken sich mit denen von *Nikolai Kruskal* darin, dass Agrostemmin kein neues Alkaloid ist, sondern Sapotoxin, ausserdem konnte ich nachweisen, dass neben Sapotoxin auch Cholin in dem Produkte auftritt. Beim nahrungsmittelchemischen Nachweis der Kornraden im Mehle scheinen bis jetzt immer die ganzen gemahlenen Samen in Mehlgemischen analysiert worden zu sein; denn sowohl Tschirch-Oesterlen, als auch die anderen nahrungsmittelchemischen Werke weisen auf die Fragmente der Hülsen der Kornradesamen als markanten Nachweis des Unkrautsamens im Mehle hin, während in der That auch bei primitiven Mahleinrichtungen die ganze Hülse in die Kleie wandert.

Die Vogl'sche Methode leidet deshalb auch an grosser Ungenauigkeit, sie zeigt kaum 6 % Raden an; die Methode von *Uffelmann* erst 10 %. Nach alldem kann der Nachweis eines geringen Zusatzes von Kornraden im Mehle nicht durch den Farbstoff der Samen erkannt werden, da derselbe in der Pig-

mentschicht in zu geringen Mengen vorhanden ist, sondern er muss sich auf den Sapotoxingehalt derselben stützen. Es ist mir geglückt, auf Grund des Löslichkeitsverhältnisses von Sapotoxin in Chloroform und absolutem Alkohol dieses möglichst rein zu isolieren.

Es ist darauf zu achten, dass so wenig als möglich andere Substanzen mit in Lösung gehen, da dieselben, welcher Art sie auch sein wollen, mit Schwefelsäure Reactionen geben. Nach zahlreichen Versuchen gelang es mir auf diese Weise 1 % Raden schnell und leicht im Handelsmehle nachzuweisen.

Die Untersuchungen zeigten weiter, dass die Hofmann'sche Methode des Nachweises von Mutterkorn nicht mehr vollkommen für Secale cornutum allein ausschlaggebend ist, da auch der im Aether-Alkohol lösliche Kornradefarbstoff in die Natriumbicarbonatlösung übergeht. Dabei ist natürlich zu berüksichtigen, dass wie bei der Vogl'schen Methode schon bemerkt, nur ein ganz hoher Gehalt an Kornraden erkennbare Reactionen gibt.

Es wäre interessant, zu erfahren, inwieweit Mutterkorn beim Zusammenmahlen mit Weizen seine Corticalschicht an die Kleie abgibt.

Sklererythrin, der Farbstoff des Mutterkornes, zeigte sich auf eine neue Art über die Verbindung mit Natriumbicarbonatlösung darstellbar, gleich dem Farbstoffe A aus Kornrade. Ich möchte hier nochmals betonen, dass Farbstoff A sich auch

durch Abscheiden aus der ätherischen Lösung mittels Petroläther isolieren lässt.

Die Darstellung von Sklererythrin stimmt also mit der des Farbstoffes A vollkommen überein; die meisten Reactionen sind gleich. Verschieden ist die dunkelrote Farbe des Sklererythrins von der mehr braunroten des Farbstoffes A.

Ausserdem ist Sklererythrin in Aether löslich, Farbstoff A nur in Aether-Weingeist.

Sklererythrin ist etwas löslich in Wasser. Farbstoff A nicht.

Kaliumquecksilberchlorid gibt mit Sklererythrin schwach gelblichen Niederschlag, mit Farbstoff A keine Veränderung.

Endlich sublimiert Sklererythrin, während bei Farbstoff A Zersetzung eintritt.

Sklerojodin unterscheidet sich in der Isolierungsmethode gar nicht vom Farbstoff B.

Aussehen und Farbe stimmen auch überein. Während jedoch Sklerojodin in Alkohol unlöslich ist, löst sich Farbstoff B beim Erwärmen darin. Die übrigen Reactionen sind gleich.

Ganz bedeutend dagegen unterscheiden sich die Verbrennungsanalysen von Sklererythrin und die des Farbstoffes A; ebenso die von Sklerojodin und Farbstoff B.

Wenn auch Sklererythrin und Farbstoff A, Sklerojodin und Farbstoff B nicht als identisch bezeichnet werden können, so ist doch ausser allem

Zweifel, dass Analogien zwischen den einzelnen Farbstoffen bestehen.

Die Frage zu lösen, in welchem Zusammenhang Sklererythrin und Sklerojodin, Farbstoff A und B unter sich und gegenseitig stehen, bedarf grosser Mengen der einzelnen Körper. Zur Isolierung von ungefähr 2 gr Farbstoff A brauchte ich gegen 30 Kilo Kornradesamen.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Friedrich Kober, Sohn des Kaufmanns Karl Kober und dessen Gattin Lina geb. Kochendörfer, bin am 10. August 1874 zu Feuchtwangen geboren und protestantischer Konfession.

Meine Schulbildung génoss ich in der Volksschule, hierauf in der kgl. Lateinschule zu Feuchtwangen, alsdann von 1888 bis 1891 im kgl. Realgymnasium zu Nürnberg.

Nachdem ich das Zeugnis über die wissenschaftliche Befähigung für den Einjährig-Freiwilligendienst erhalten hatte, erlernte ich die Pharmazie vom Jahre 1891 bis 1893 in Scheinfeld, legte das I. pharmazeutische Examen in Ansbach ab und conditionierte in Stuttgart, Nyon, Bingen und Schlangenbad.

Im Herbste des Jahres 1897 bezog ich die Universität München, im Frühjahr 1898 die Universität Erlangen, woselbst ich das pharmazeutische Staatsexamen machte. Vom Wintersemester 1899 bis zum Wintersemester 1901 arbeitete ich unter der Leitung des Herrn Professor Dr. L. Medicus im technolog. Institut der Universität Würzburg.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Practika der Herren Professoren Dr. v. Bayer, Dr. Göbel, Dr. Hilger, Dr. v. Lommel in München. Dr. Busch, Dr. Fischer, Dr. Paal, Dr. Rees, Dr. Wiedemann in Erlangen.

Dr. Hantzsch, Dr. Kraus, Dr. Lehmann, Dr. Medicus, Dr. Tafel, Dr. Wien

sowie der Herren Docenten

Dr. Hauptfleisch und Dr. Ley in Würzburg.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.